

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-093776

(43)Date of publication of application : 29.07.1981

(51)Int.Cl.

C09D 11/10
// C08F 2/44
C08F 2/50
C08F 20/30

(21)Application number : 54-170301

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 28.12.1979

(72)Inventor : SATO HIDEO
HORI TOSHIHIKO
HISAMATSU HIROYOSHI
YASUI TOSHIHIKO

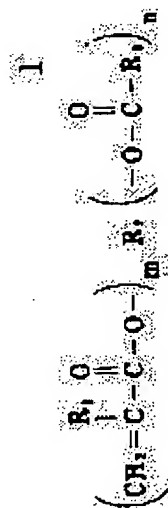
(54) ULTRAVIOLET CURING TYPE PRINTING INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an ultraviolet curing type printing ink compsn. which has good adhesiveness to metallic surfaces and in which print film is not whitened, containing, as the main component, an ultraviolet curing type vehicle obtd. by mixing a specified phenyl group-contg. compd., a solid resin and a photopolymerization initiator together.

CONSTITUTION: 75W55pts.wt. at least one compd. (A) selected from compd. of formula I [wherein R1 is H, CH3; R2 is 3W15C hydrocarbon group in which oxygen atom may be positioned between C-C linkage, or 1W3 hydrogen atoms may be substituted by OH groups; R3 is (alkyl-substituted) phenyl; m is 0.8W5.5 and (n) is 0.5W5.2 with the proviso that m+n=2W6] or compd. of formula II [wherein R4, R5 are H, CH3; R6 is (alkyl-substituted) phenyl, x is 1W4], 25W45pts.wt. solid resin (B) having a softening point of 70W160° C selected from a cyclic ketone resin, a petroleum resin, and an arom. hydrocarbon-formaldehyde resin, and 2W30pts.wt.

photopolymerization initiator (C) (e.g. metyl o-benzoylbenzoate), are mixed together to obtain an ultraviolet curing type vehicle which is then used as the main component.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—93776

⑤ Int. Cl.³
C 09 D 11/10
// C 08 F 2/44
2/50
20/30

識別記号

庁内整理番号
7455—4 J
6505—4 J
6505—4 J
7133—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)7月29日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 紫外線硬化型印刷インキ組成物

⑮ 特 願 昭54—170301

⑯ 出 願 昭54(1979)12月28日

⑰ 発 明 者 佐藤英夫
岩槻市徳力637—10

⑱ 発 明 者 堀敏彦
東京都世田谷区八幡山 3—34—

5

⑲ 発 明 者 久松博芳
東京都練馬区東大泉397—37

⑳ 発 明 者 安井俊彦
川口市安行吉岡1416—1

㉑ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下 3 丁目35番58
号

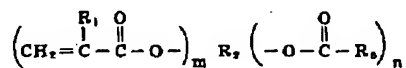
明 細 書

1. 発 明 の 名 称

紫外線硬化型印刷インキ組成物

2. 特許請求の範囲

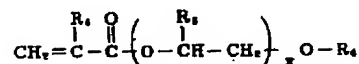
1.(a) 一般式 (I)



式中、R₁は水素原子またはメチル基であり；R₂は炭素原子数3～15個の炭化水素基であり、該炭化水素基の炭素—炭素結合には酸素原子が介入されていてもよく、また該炭化水素基の1～3個の水素原子が水酸基に置換されていてもよい；R₃は炭素原子数1～10個のアルキル基で置換され、または置換されていないフェニル基であり；mは0.8～5.5の正数であり、nは0.5～5.2の正数であり、且つm+nは2～6の正数である。

で表わされる化合物、および

一般式 (I)



式中、R₁およびR₂は夫々水素原子またはメチル基であり；R₃は炭素数1～10個のアルキル基で置換され、または置換されていないフェニル基であり；xは1～4の正数である。

で表わされる化合物よりなる群より選ばれた1種または2種以上の化合物、と

(b) 環状ケトン樹脂、石油樹脂および芳香族炭化水素・ホルムアルデヒド樹脂よりなる群から選ばれた固型樹脂、と

(c) 光重合開始剤

を混合して形成した紫外線硬化型ビヒクルを主成分とする

ことを特徴とする紫外線硬化型印刷インキ組成物。

2. (a)一般式(I)で表わされる化合物および一般式(II)で表わされる化合物よりなる群より選ばれた化合物75～55重量部に対し、(b)固型樹脂25～45重量部と(c)光重合開始剤2～30重量部を混合してなる特許請求の範囲第1項記載の紫外線硬化型印刷インキ組成物。

3. (b)固型樹脂の軟化点が70～160℃である特許請求の範囲第2項記載の紫外線硬化型印刷インキ組成物。

5. 発明の詳細な説明

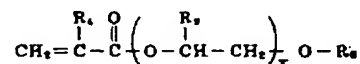
紫外線照射によつて速やかに硬化し得る印刷インキは、アクリル酸エステル類又はメタクリル酸エステル類を主成分とした紫外線硬化型ワニスを使用することにより容易に調製することができ、多くの(メタ)アクリル酸モノマーやプレポリマーが知られている。これらを使用した従来の印刷インキは乾燥性(硬化性)にすぐれるものの、一般

- 3 -

式中、 R_1 は水素原子またはメチル基であり； R_2 は炭素原子数3～10個の炭化水素基であり、該炭化水素基の炭素-炭素結合には酸素原子が介入されていてもよく、また該炭化水素基の1～3個の水素原子が水酸基に置換されていてもよい； R_3 は炭素原子数1～10個のアルキル基で置換され、または置換されていないフェニル基であり； m は0.8～5.5の正数であり、 n は0.5～5.2の正数であり、且つ $m+n$ は2～6の正数である。

で表わされる化合物、および

一般式(II)



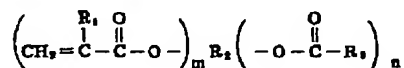
式中、 R_4 および R_5 は夫々水素原子またはメチル基であり； R_6 は炭素数1～10個のアルキル基で置換され、または置換されていないフェニル基であり； x は1～4の正数で

- 5 -

特開昭56-93776(2)

に金属板に対する硬化皮膜の密着性に劣れるものは数少なく、またこの金属板上の印刷物を、缶詰内容物の殺菌処理の目的のためになされるレトルト処理(例えば130℃で30分の加圧水蒸気処理)に応用されたときは、印刷物に灰化を生じ美観を損ねるばかりでなく金属板に対する密着性が悪化するので、結局殺菌工程のある紫外線硬化型缶印刷用直刷印刷インキとして実用に耐え得るものは従来全く皆無であつた。本発明者はこの点に着目し、レトルト処理後も硬化印刷皮膜が白化せず、また金属面に対し接着性がよく、しかも紫外線硬化性や印刷適性の良好な紫外線硬化型印刷インキを開発すべく幾多の検討を行なつた結果、本発明に達した。

即ち、本発明は、一般式(I)



- 4 -

ある。

で表わされる化合物よりなる群より選ばれた1種または2種以上の化合物、と

(b) 環状ケトン樹脂、石油樹脂および芳香族炭化水素・ホルムアルデヒド樹脂よりなる群から選ばれた固型樹脂、と

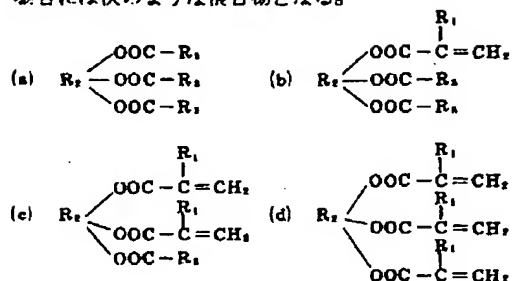
(c) 光重合開始剤

を混合して形成した紫外線硬化型ビヒクルを主成分とすることを特徴とする紫外線硬化型印刷インキ組成物に関する。

一般式(I)で表わされる化合物は、例えば(メタ)アクリル酸、炭素数3～15個の2価以上好ましくは2～6価のアルコール及び芳香族カルボン酸の三原料をエステル化反応させることにより得ることができる。そして上記原料の反応比率を変えることにより、一般式(I)中の m を種々変えた混合物を得ることができる。例えば3価アルコールの場合、即ち、一般式(I)中 R_4 が3価アルコールの残基の

- 6 -

場合には次のような混合物となる。



この(a)~(d)の含有比率は原料の反応比率により任意に変えられる。これらのうち化合物(a)は重合性不飽和結合を有さないが、皮膚の密着性、可燃性を特に向上させるものである。また化合物(b)は皮膚の密着性を向上させる一官能性重合性単量体である。また化合物(c)、(d)は二官能性及び三官能性の故に硬化性を促進して皮膚の硬化性を特に向上させることができる。(a)~(d)は密着性、硬化性、可燃性にバランスのとれた優れた皮膚を得るため適当な混合比率になるよう

- 7 -

コールではnは0.5~4.2が望ましく、最も好ましくは0.8~4.0；6価アルコールではnは0.5~5.2が望ましく、最も好ましくは0.8~5.0の範囲である。

また同様にして一般式(1)で表わされる化合物は(メタ)アクリル酸、炭素数3~15個のエポキシサイド化合物及び芳香族カルボン酸の三原料をエステル化反応させることにより得ることが出来るし、また前記エポキシサイド化合物の代わりに、多価アルコールに炭素数2~4個のアルキレンオキシサイド(例えばエチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド)を付加させて調製した炭素数3~15個を有するポリエーテルポリオールを使用しても得ることが出来るのは勿論である。また多価アルコール、エポキシサイド化合物、前記ポリエーテルポリオールを任意に選り、混合使用しても一向に弊支えない。

かかる一般式(1)で示される化合物の具体的な製法は例

- 9 -

にすることが望ましい。

前記一般式(1)中のmは0.8~2.5の範囲が望ましく、1.0~2.2の範囲が最も好ましい。以上は R_1 が3価アルコールの残基である場合であるが、同様に2価アルコールではmは0.8~1.5が望ましく、最も好ましくは1.0~1.2；4価アルコールではmは0.8~3.5が望ましく、最も好ましくは1.0~3.2；5価アルコールではmは0.8~4.5が望ましく、最も好ましくは1.0~4.2；6価アルコールではmは0.8~5.5が望ましく、最も好ましくは1.0~5.2の範囲である。

また一般式(1)中のnは2価アルコールの場合0.5~1.2の範囲が望ましく、0.8~1.0の範囲が最も好ましい。以下同様に3価アルコールではnは0.5~2.2が望ましく、最も好ましくは0.8~2.0；4価アルコールではnは0.5~3.2が望ましく、最も好ましくは0.8~3.0；5価アル

- 8 -

例えば3価アルコールを用いた場合、次の通りである。

炭素数3~15個の3価アルコールまたはポリエーテルポリオール1モル、芳香族モノカルボン酸1モル及びエステル化触媒(例えばパラトルエンスルホン酸)をトルエン中で130~160℃に加熱し、次いで(メタ)アクリル酸2モル及びヒドロキノンを(メタ)アクリル酸に対し1重量部加え100~130℃に加熱後、苛性洗浄、水洗し低沸点物を除去することにより平均二重結合数、即ち、一般式(1)中mが2である前記の化合物(a)~(d)の混合物が得られる。

かかる一般式(1)の化合物の製造原料としての多価アルコール及びエポキシサイドを具体的に例示すると以下のものがある。

2価アルコール：エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-

- 10 -

ブチレングリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、1, 8-オクタレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等及び前記2価アルコールにアルキレンオキサイド、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等が付加したポリエーテルポリオール。

3価アルコール：グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等及びそれらに前記のアルキレンオキサイドが付加したポリエーテルポリオール。

4価アルコール：ペンタエリスリトール等及びそれらに前記のアルキレンオキサイドが付加したポリエーテルポリオール。

5価アルコール：ペンチット等及びそれらに前記のアルキレンオキサイドが付加したポリエーテルポリオール。

- 11 -

はその低級アルキルエステル1モル及びハイドロキノンを(メタ)アクリル酸又はその低級アルキルエステルに対し1重量%加え、また触媒としてアルキルチタネート化合物やP-トルエンスルホン酸を(メタ)アクリル酸又はその低級アルキルエステルに対し0.1~0.2重量%加え、100~150℃に加熱後、苛性洗浄、水洗し低沸点物を除去することにより作ることができる。

上記ポリオキシアルキレンモノフェニルエーテル又はポリオキシアルキレンモノアルカリルエーテルとしてアルキレンオキサイドの平均付加モル数を4.1モル以上即ち前記一般式(I)においてxを4.1以上とするときは、本発明の架外網硬化型印刷インキの硬化性が低下したりインキの乳化性が劣悪になるので好ましくない。

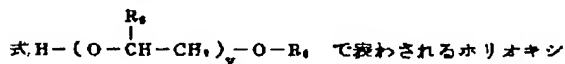
ポリオキシアルキレンモノフェニルエーテル又はポリオキシアルキレンモノアルカリルエーテルは一般のフェノー

6価アルコール：ジペンタエリスリトール、ソルビット等及びそれらに前記のアルキレンオキサイドが付加したポリエーテルポリオール。

エポキシイド：1, 2-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサジエポキシイド等。

また芳香族モノカルボン酸としては例えば、安息香酸、オルトメチル安息香酸、P-tert-ブチル安息香酸、等が挙げられる。

また前記一般式(II)で表わされる化合物は、例えば一般



アルキレンモノフェニルエーテル又はポリオキシアルキレンモノアルカリルエーテル1モルに(メタ)アクリル酸又

- 12 -

ル類例えばフェノール、P-tert-ブチルフェノール、P-ブチルフェノール、P-オクチルフェノール、5, 5-キシレノール、O-クレゾール等にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等を付加させて得られる。また環状ケトン樹脂としてはシクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン等の環状ケトン化合物をホルムアルデヒド等のアルデヒド化合物によつて酢酸化させて得た樹脂であつて市販品としては例えば日立化成株より販売されているハイラック80、110H、111、222各樹脂並びに本州化学株より販売されているハロン80、110各樹脂を挙げることができる。

石油樹脂は脂肪族、脂環族若しくは芳香族のいずれでもよく、石油分解、石油精製の副生する任意の炭素数4以上の留分や側鎖に重合性二重結合を有する芳香族炭化水素や縮合環中に重合性二重結合を有する芳香族炭化水素(た

- 13 -

- 14 -

たとえばインデン)をフリーデルクラフト触媒の存在下で重合させて得られる樹脂であつて、場合によりフェノール樹脂初期縮合物で変性されていてもよく、また α , β -不飽和多環系またはその無水物によつて変性されていてもよい。また、これらの樹脂の芳香環を水素添加処理³した脂環構造を有する石油樹脂もまた本発明に於て有用に用いることができる。これらの市販品としては東燃石油化学社より販売されている「エスコレッツ」、三井石油化学社より販売されている「ハイレッツ」、「ペトロジン」、「タックエース」、日本ゼオン社より販売されている「クイントン」、日本石油化学社より販売されている「ネオポリマー」、東洋曹達社より販売されている「ベトコール」、東邦石油化学社より販売されている「ハイレジン」、帝川化学社より販売されている「アルコン」等の商標の樹脂を挙げることができる。

- 15 -

脛アミド、アミン等によつて変性されていてもよい。これらの市販品としては特にキシレンを原料としたキシレン樹脂が著名であり三菱ガス化学社より販売されている「ニカノール」、松下電工社より販売されている「ナショナルキシレン」等の商標の樹脂を挙げることができる。

本発明の紫外線硬化型印刷インキ組成物に用いるこれらの樹脂の軟化点は、印刷インキの硬化性及び該樹脂と前記一般式(I)の化合物及び/又は前記一般式(II)の化合物への溶解のし易さの点より70乃至160℃であることが好ましく、更に好ましくは90乃至150℃の樹脂を用いるのがよい。

尚、インキの印刷適性、賦中、オフセット印刷インキの耐乳化適性の面でも、ケトン樹脂、石油樹脂もしくは芳香族炭化水素・ホルムアルデヒド樹脂を使用した紫外線硬化型ビヒクルは、従来既存の紫外線硬化型ビヒクルと比較し

- 17 -

また、芳香族炭化水素・ホルムアルデヒド樹脂としてはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、デユレン、ナフタレン、アントラセン、アセナフテン、ペリレンなどの芳香族炭化水素化合物とホルムアルデヒド⁴を、硫黄のような強酸を触媒として付加重合させて得られる樹脂であつてその化学構造は芳香族炭の同志を主としてメチレンエーテル結合($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$)、アセタール結合($-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2-$)やメチレン結合($-\text{CH}_2-$)などによつて連結されているものである。更にこの芳香族炭化水素・ホルムアルデヒド樹脂はフェノール系化合物、たとえばフェノール、クレゾール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノールA、フェニルフェノール、ナフトールと共に共重合されていてもよい。また芳香族炭化水素・ホルムアルデヒド樹脂は場合によつては酸、無水物、

- 16 -

て良好な性能を示す。

次に、本発明に於いて用いられる光重合開始剤としては、活性光線を照射したときに光励起されて容易に光重合反応を生起せしめるものであれば全て用いることができ、その代表的な例としては α -ベンゾイル安息香酸メチルエステル、チオキサントン、*p*-ジメチルアミノベンツアルデヒド、*p*-ジメチルアミノアセトフェノン、*p*-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、2-クロロチオキサントン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、デシルプロマイド及び α -メチルベンゾイン等の如きアシロイン並びにその誘導体；2-エチルアントラキノン、シクロヘキサノン及び9-フルオレン等の如きカルボニル化合物；ベンジル及びジアルセチルの如きジケトン類；ジフェニルモノサルファイド、

- 18 -

ジフェニルジサルファイド、デシルフェニルサルファイド及びテトラメチルチウラムモノサルファイド等の如き有機サルファイド類；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニル-2-チエニルケトン、p-ジメチルアミノベンゾフェノン及びp,p'-ナトラメチルジアミノベンゾフェノン等の如きフェノン類；p-トルエンスルホニクロライド、1-ナフタレンスルホニクロライド、2-ナフタレンスルホニクロライド、1,3-ベンゼンジスルホニクロライド、2,4-ジニトロベンゼン^{ゼン}スルホニブロマイド及びp-アセトアミドベンゼンスルホニクロライド等の如きスルホニハライド類；四塩化炭素、四臭化炭素、ヘキサブロモエタン、ヨードホルム及び1,1,2,2-テトラブロモエタン等の如きハロゲン化炭化水素類；さらにはエオシン、チオニン、フルオレツセイン、リボフラビン及び3,6-ジアミノアクリジン等の染料類等を挙げる事が

- 19 -

金属面に対する密着性が悪化するばかりでなく、レトリット処理後にインキ皮膜が白化したり金属面より剥離したりとの欠陥を生ずるため好ましいことではない。いづれにせよ、前記一般式(I)の化合物及び／又は一般式(II)の化合物並びに環状ケトン樹脂を配合して使用する紫外線硬化型印刷インキは、紫外線照射により硬化された印刷インキ皮膜の耐レトリット性（密着性、白化）の点で良好な結果に評価付けられる。

光重合開始剤の使用量は本発明の範囲外で少量使用するときは印刷インキの紫外線硬化性が不十分となるため実用的でなく、また本発明の範囲外で多量に使用してもさしつかえないが、印刷インキが極めて高価となるため経済的でない。

本発明の紫外線硬化性ビヒクルには必要により公知の高重合性単量体を加えて、硬化性、皮膜の性能等を改良

- 21 -

できる。かかる光重合開始剤は一種あるいは二種以上の混合で使用することができる。

本発明の紫外線硬化型ビヒクルは前記一般式(I)および(II)の化合物よりなる群から選ばれた化合物75～55重量部並びに前記環状ケトン樹脂石油樹脂及び芳香族炭化水素・ホルムアルデヒド樹脂よりなる群より選ばれた固形樹脂25～45重量部の合計100重量部に光重合開始剤2～30重量部を混合して形成したものが好ましく、前記一般式の化合物を75重量部より多く、則ち環状ケトン樹脂を25重量部より少く使用するときには印刷インキの粘度が低すぎた光硬化性が悪化してくるため実用的でなく、また55重量部より少く則ち環状ケトン樹脂を45重量部より多く使用するときには印刷インキの粘度が高すぎて一般に常法で印刷することが困難となる。粘度を下げるべく従来公知の他のアクリル系化合物により希釈混合することは、

- 20 -

することができるが、その配合量は本発明の紫外線硬化性ビヒクルの重量に対して30%以下、好ましくは10%以下が適当である。

本発明の紫外線硬化型印刷インキ組成物には本発明の紫外線硬化型ビヒクルの外、必要に応じて重合禁止剤、可塑剤、充填剤、溶剤、顔料ないしは染料等の着色成分並びにその他の助剤等を併用することができる。

上記可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジオクチルセバケート、ブチルフタリルブチルグリコレート、大日本インキ化学工業社より「ポリサイザー」なる商標の下に販売されているポリエステル系可塑剤、リン酸トリクレジル、塩化パラフィン等を挙げる事ができる。また前記充填剤としては例えばガラス繊維、粉末状シリカ、バライトあるいは炭酸カルシウム等を挙げる事ができる。

- 22 -

上記重合禁止剤としては、暗反応を防止し光重合を妨げないようなものが望ましいが、このような化合物としてはキノン酸、ニトロソ化合物、糖質化合物等があり、具体的にはp-ベンゾキノ、2,5-ジ-tert-ブチル-p-ベンゾキノ、ニトロソベンゼン、フェノチアジン、tert-ブチルヒドロキノ、ヒドロキノモノメチルエーテル、ヒドロキノ等を挙げることができる。重合禁止剤の使用量は本発明の紫外線硬化型印刷インキに含まれるすべての付加重量性をもつた不飽和化合物の総重量に基いて0.001乃至1.0重量部の範囲とするのが適当である。

さらに前記の顔料としては、たとえばアルミナ白、クレー、タルク、炭酸バリウム、沈降性硫酸バリウムのごとき体質顔料、亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、ジシクロメート、ベンガラ、カーボンブラックのごとき無機顔料、ブリアントカーミン6B、パーマネン

- 23 -

調節剤、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンのごとき紫外線吸収剤、有機ペントナイト、アルミニウムオクテート、シリカゲルのごとき増粘剤、塩化パラフィン、塩化ジフェニルのごとき滅菌剤、ドデシルメルカプタン、エチルメルカプトアセテート、ジイソプロピルサントゲンジスルフィド、ペンタエリスリトールテトラキス(p-メルカプトプロピオネート)のごとき重合調節剤、トリフェニルフォスファイド、ジエチルヒドロキシルアミンのごとき保存安定剤を挙げることができる。

かくして得られた本発明の紫外線硬化型印刷インキ組成物は金銀板や箔の外、ガラス、プラスチックフィルム、紙、石板、木質板材その他の下地に塗布または印刷したのち空気の存在下もしくは不存在下に於いて、1800乃至7000Åの波長を有する活性光線の照射によつて容易に光化学的に架橋化反応を生起して硬化皮膜を与える。かかる活性光

- 25 -

トレッドR、ベンジジンイエロー、レーキレッドC、フタロシアニンプールのような有機顔料等を挙げることができる。

さらに前記の染料としては、たとえばマゼンタ、ローダミンのごとき塩基性染料、ダイレクトスカークレット、ダイレクトオレンジのごとき直接染料、ローセリン、メタニルイエローのごとき酸性染料等を挙げることができる。

さらに、その他の助剤類としてはシリコン等の消泡剤、またはレベリング改良剤、ポリオキシエチレングリコールアルキルエーテル、ラウリン酸ソーダ、アルキルベンジルアンモニウムクロライドのごとき界面活性剤、オイゲノール、メチルエチルケトキシムのごとき皮張り防止剤、ナフテン酸コバルト、オクテル酸コバルト、ナフテン酸マンガン、アスコルビン酸、p-トルエンスルフィン酸ソーダ、露三級アミノ化合物、トリフェニルフォスフィン等の乾燥

- 24 -

剤を発生する光源としては、炭素アーク灯、水銀蒸気ランプ、紫外線灯、タングステン灯、白熱灯、キセノンランプ、アルゴングローランプ、写真照明用ランプ及び太陽光等を挙げることができる。

次に本発明を実施例を以て詳細に説明することにするが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

以下、部およびgは、特断のない限りすべて質量基準であるものとする。

実施例 1

ペンタエリスリトールトリアクリレートモノベンゾエート60部、ヒドロキノモノメチルエーテル0.01部、ハロン110H(本州化学製ケトン樹脂)40部を撹拌容器付フラスコに秤出し、150℃で30分間撹拌溶解してUVビヒクルAを得た。

このUVビヒクルAを65部、フアストゲンブルーTGR

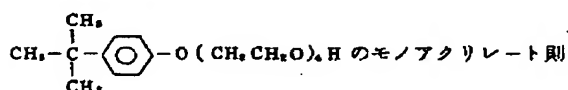
- 26 -

(大日本インキ社製シアニンプルー) 15部、増感剤としてベンゾフェノン10部、P-ジメチルアミノアセトフェノン2部、インキ粘度調整剤として下配フェニルグリコールモノアクリレート^{*}10部を混合し、3本ロールミルで十分練肉し、UV硬化型インキIを調整した。

^{*} フェニルグリコール(オキシエチレンモノフェニルエーテル、オキシエチレン基の繰返し数は約3.5)のモノアクリレート

実施例 2

実施例1に於てペンタエリスリトールトリアクリレートモノベンゾエートの代りにP-tert-ブチルフェノール1モルとエチレンオキサイド4モルの付加体である平均的に次の構造を有する化合物



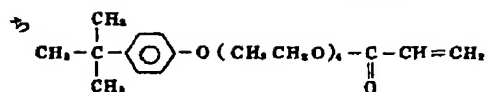
- 27 -

使用しUV硬化ビヒクルCを得た。このUV硬化型ビヒクルCを58部、ファストーグンブルーTGB20部、増感剤としてベンゾフェノン10部、P-ジメチルアミノベンズアルデヒド2部、希釈剤としてトリメチロールプロパントリアクリレート10部を混合し3本ロールミルで十分練肉してUV硬化型インキIIを得た。

実施例 4

実施例1に於てペンタエリスリトールトリアクリレートモノベンゾエートの代りにネオペンチルグリコールモノアクリレートモノベンゾエートを使用しハロン110Hの代りにニカノールHP-100(三菱ガス化学社製キシレン樹脂)を使用してUVビヒクルDを得た。このUVビヒクルDを60部、ファストーグンブルーTGB20部、増感剤としてベンジル8部、P-ジメチルアミノアセトフェノン2部、希釈剤として上配モノアクリレート10部を混合

- 29 -



を使用し、更にハロン110Hの代りにハロン80(本州化学社製ケトン樹脂)を使用してUVビヒクルBを得た。

このUVビヒクルB45部、タイペークR-550(石原産業社製ルチル型ナタン白)40部、増感剤としてベンジル8部、P-ジメチルアミノアセトフェノン2部、希釈剤として前配モノアクリレート5部を混合し3本ロールミルで十分練肉してUV硬化型インキIを得た。

実施例 5

実施例1に於てペンタエリスリトール⁴トリアクリレートモノベンゾエートの代りにフェニルグリコール(オキシエチレンモノフェニルエーテル、オキシエチレン基の繰返し数は約3.5)のモノアクリレートを使用し、ハロン110Hの代りにハイラック110H(日立化成社製ケトン樹脂)を

- 28 -

し3本ロールミルで練肉してUV硬化型インキIIを得た。

実施例 5

実施例1に於てペンタエリスリトールトリアクリレートモノベンゾエートの代りにトリメチロールプロパンジアクリレートモノベンゾエートを使用し、ハロン110Hの代りにネオポリマーH(日本石油化学社製、石油樹脂)を使用してUVビヒクルEを得た。このUVビヒクルEを45部、タイペークR-55040部、増感剤としてベンジル8部、P-ジメチルアミノアセトフェノン2部、希釈剤として上配ジアクリレート5部を混合し、3本ロールミルで練肉してUV硬化型インキVを得た。

実施例 6

実施例1に於てペンタエリスリトールトリアクリレートモノベンゾエートの代りにネオペンチルグリコールモノメタアクリレートモノベンゾエートを使用し、ハロン110H

- 30 -

の代りにハイラック222(日立化成社製 ケトン樹脂)を使用し、UVビヒクルFを得た。

実施例1のUVビヒクルAをUVビヒクルFに代えインキを練肉してUV硬化型インキⅧを得た。

比較例1

実施例1に於てペンタエリスリトールトリアクリレートモノベンゾエートの代りにペンタエリスリトールテトラアクリレートを使用し他は全く同一にてインキを作成しUV硬化型インキⅨを得た。

比較例2

実施例1に於てハロン110Hの代りにベツカサイト1126(大日本インキ化学社製 ロジン変性フェノール樹脂)に代え、その他は全く同一にてインキを作成しUV硬化型インキⅩを得た。

実施例及び比較例の各インキを電気メッキブリキ板及び

クロム処理銅板、アルミ板にRIエチスター(明製作所製)

でインキ膜厚が4 μ になる様展色し、この展色板を紫外線型反射傘を備えたハノビア社製UVランプ(出力120W/cm)の下12cmの所をラインスピード40mのコンベアー上に乗せて通過させることにより光硬化させ、硬化被膜の密着性試験を行つた。

又、同様に光硬化させて作成した展色板に食缶用として使用されているアクリル缶蓋ニス(ロールコーダーで75 μ /100cmの膜厚となる様に塗布し180℃10分焼付け硬化後、耐圧蒸気釜(レトルト釜)で180℃、30分処理し急水冷して耐蒸気殺菌性試験を行つた。

その結果を次表に掲げる。

- 51 -

- 52 -

	実施例1 インキⅠ	実施例2 インキⅡ	実施例3 インキⅢ	実施例4 インキⅣ	実施例5 インキⅤ	実施例6 インキⅥ	比較例1 インキⅧ	比較例2 インキⅨ
硬化性(m/分)	60<	50	40	40	50	40	60<	40
密着性 (%)	電気メッキブリキ板	100	70	100	90	100	60	0
	クロム処理銅板	100	90	100	100	100	80	50
	アルミ板	100	100	100	100	100	100	100
耐蒸気殺菌性	◎	○	○	○	○	○	△	×

注) 密着性(%)の数字は蓋盤目セロハン粘着テープ試験で1mm四方、100個の蓋盤目のうち、剥離後密着している割合を示す。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社

昭 61. 5. 20 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 54 年特許願第 170301 号 (特開 昭 56- 93776 号, 昭和 56 年 7 月 29 日 発行 公開特許公報 56- 938 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C09D 11/10		8770-4J
// C08F 2/44		7102-4J
2/50		7102-4J
20/30		8319-4J

手 続 補 正 書

昭和 61 年 2 月 26 日

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和 54 年特許願第 170301 号

2. 発明の名称

紫外線硬化型印刷インキ組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03)272-4511(大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝 利

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

1. 明細書第5頁第1~2行の

「R_nは炭素原子数3~10個の炭化水素基であり、」
の記載を、

「R_nは炭素原子数3~15個の炭素水素基であり、」
に補正する。

2. 明細書第25頁第8行の

「トリフェニルフォスファイド」の記載を

「トリフェニルフォスファイト」に補正する。

(以 上)